A Monsieur Elie de Beaumont

hommage respectueux

L. Pasteur



MÉMOIRE

SUR

LES ACIDES ASPARTIQUE ET MALIQUE,

PAR M. L. PASTEUR.

1. Dans le dernier travail que j'ai eu l'honneur de soumettre à l'Académie, j'ai annoncé, entre autres résultats, que les acides malique et aspartique avaient la faculté de dévier le plan de polarisation des rayons lumineux, et qu'ils transportaient cette propriété dans toutes leurs combinaisons salines. J'ai montré, d'autre part, que l'acide fumarique naturel ou celui que l'on obtient par la distillation sèche de l'acide malique ne jouissait pas de cette propriété.

Quelques jours avant la présentation de mon travail, M. Dessaignes, habile chimiste de Vendôme, fit connaître à l'Académie la transformation du fumarate acide d'ammoniaque en acide aspartique.

Si l'on rapproche les résultats de M. Dessaignes et les miens, il semblerait que l'acide aspartique, substance douée de l'action rotatoire, peut être obtenu artificiellement à l'aide du fumarate acide d'ammoniaque dénué de cette propriété. Or on n'a jamais, jusqu'à ce jour, donné naissance, par les procédés des laboratoires, à une substance ayant une action sur le plan de polarisation, en partant de composés qui ne possédaient pas eux-mêmes cette faculté. Je devais donc conclure que, très-probablement, l'acide aspartique de M. Dessaignes différait de l'acide aspartique naturel

je veux dire de celui que fournit l'asparagine, par l'absence de la propriété rotatoire moléculaire.

J'attachais tant d'importance à la constatation de ce fait et dans la prévision même des résultats que je vais avoir l'hònneur de communiquer à l'Académie, que je me rendis immédiatement à Vendôme, où M. Dessaignes, avec une complaisance dont je lui exprime ici toute ma gratitude, voulut bien partager avec moi la petite quantité d'acide aspartique qui lui restait encore. Dès mon retour à Paris, je reconnus, en effet, que l'acide aspartique nouveau, dérivé d'un corps inactif sur le plan de polarisation des rayons lumineux, était lui-même inactif. Je dois me hâter d'ajouter que tout chimiste qui n'aurait pas considéré d'une manière attentive la forme cristalline et recherché comparativement la propriété rotatoire, aurait été conduit à la même appréciation que M. Dessaignes. Les deux acides aspartiques offrent, en effet, la ressemblance la plus frappante entre toutes leurs propriétés chimiques.

Ce qui me séduisait le plus dans l'examen de la nouvelle substance, c'était sa transformation en acide malique. Les chimistes savent, en effet, aujourd'hui qu'il est très-facile de passer de l'asparagine et de l'acide aspartique à l'acide malique, et je me suis assuré que l'acide malique, ainsi obtenu, était en tout point identique, sous le triple point de vue chimique, cristallographique et optique, avec l'acide malique du sorbier, des pommes, des raisins et du tabac. Or, en appliquant à l'acide aspartique nouveau, inactif sur le plan de la lumière polarisée, exactement le même mode d'action qui a servi à M. Piria pour obtenir l'acide malique à l'aide de l'asparagine, on le transforme en un acide malique également inactif.

Je propose de distinguer ces acides et leurs dérivés par les noms actuellement dans la science, en ajoutant seulement les expressions *actif* et *inactif*. Ainsi on dira : *acide malique actif, acide aspartique actif; acide malique inactif,*

acide aspartique inactif. Cette nomenclature rend les faits d'une manière juste et saillante. Elle se prête bien surtout aux découvertes ultérieures possibles et très-probables dans cet ordre d'idées. C'est dans la même prévision que j'ai proposé d'abandonner les expressions *acide lévoracémique, acide dextroracémique* dont je me suis servi dans le travail où j'ai fait connaître la constitution binaire de l'acide racémique. Les expressions *acide tartrique droit, acide tartrique gauche* me paraissent beaucoup plus convenables.

C'est à l'étude comparée des deux acides aspartiques *actif* et *inactif*, et des deux acides maliques *actif* et *inactif* que le Mémoire actuel est consacré.

Acide aspartique actif.

2. L'asparagine, découverte en 1805 par M. Robiquet dans les jeunes pousses d'asperge, trouvée plus tard dans les racines de diverses plantes et dans les tiges des légumineuses qui ont poussé dans l'obscurité, se présente en cristaux magnifiques. J'ai montré précédemment que la forme de ces cristaux jouissait de l'*hémiédrie non superposable*, accompagnée de la propriété rotatoire moléculaire. Sous diverses influences, l'asparagine, dont la formule chimique est

$$C^8 H^8 Az^2 O^6, 2(HO) = C^8 H^4 O^6, Az^2 H^4 + 2(HO),$$



Asparagine cristallisée.

se transforme en un acide particulier désigné sous le nom d'*acide aspartique*, et dont la formule est

$$C^8 H^6 Az O^7, HO = C^8 H^4 O^7, Az H^2 + HO.$$



Ac. aspartique cristallisé.

Cet acide aspartique jouit de la propriété rotatoire. Je l'appellerai désormais *acide aspartique actif*.

Préparation. — Si l'on fait bouillir une solution d'asparagine en présence des alcalis ou des acides énergiques, une molécule d'eau se fixe sur une molécule d'asparagine,

et celle-ci en même temps se transforme complétement en ammoniaque et en acide aspartique. Un moyen d'obtenir cet acide consiste à dissoudre l'asparagine dans l'acide chlorhydrique concentré, et à faire bouillir pendant une heure au plus. A la liqueur froide étendue d'eau, on ajoute de la craie ou du carbonate de magnésie tant qu'il y a effervescence. L'acide aspartique se dépose en partie, à l'état cristallisé, pendant la saturation.

Pouvoir rotatoire. — Dissous dans la potasse, la soude, l'ammoniaque, cet acide exerce la rotation vers la gauche. Il l'exerce, au contraire, à droite quand il est dissous dans les acides.

Prop. d'ac. aspartique crist. dans l'unité de poids.	$\varepsilon = 0,108749$
Proport. d'ac. chlorhydrique marquant 9°,5 B.	$e = 0,891251$
Densité de la liqueur à 13 degrés............	$\delta = 1,10904$
Température de l'observation..............	$= 13^\circ$
Longueur du tube........................	$l = 500^{mm}$
Déviation de la teinte de passage............	$\alpha = 16^\circ,8$
Pouvoir rotatoire pour 100 millimètres......	$[\alpha]_j = 27^\circ,86$ ↙

Solubilité. — J'ai rempli un tube d'acide aspartique cristallisé, puis j'ai ajouté de l'eau. La température de l'eau était 13 degrés. Elle est restée en contact avec les cristaux jusqu'au lendemain, dans un laboratoire spacieux, dont la température variait très-peu. La solution saturée, filtrée rapidement dans une capsule dont la tare était faite, pesait $15^{gr},705$. La température était de 11 degrés. On a évaporé au bain-marie, puis desséché à l'étuve à 100 degrés. Le poids d'acide aspartique fut égal à 0,043; d'où il résulte que 100 grammes d'eau à 11 degrés dissolvent 0,274 d'acide aspartique actif. En d'autres termes, 1 gramme d'acide aspartique actif exige 364 grammes d'eau à 11 degrés pour se dissoudre.

On trouve un résultat très-différent si l'on fait une dissolution chaude saturée d'acide actif, qu'on la laisse cris-

talliser par refroidissement, et qu'alors on détermine la quantité d'acide qu'elle renferme. J'ai trouvé ainsi que 100 grammes d'eau à 6 degrés dissolvent 0,430 d'acide actif. En d'autres termes, 1 gramme d'acide actif exige, dans ces circonstances, 232 grammes d'eau à 6 degrés pour se dissoudre. La différence des deux résultats provient de ce que, dans le dernier cas, il y a sursaturation.

Poids spécifique. — Le poids spécifique de l'acide actif, par rapport à l'alcool absolu à 12°,5, est égal à 2,0737. Cet alcool avait lui-même une densité égale à 0,80113 à 12°,5. Il résulte de là que le poids spécifique de l'acide actif, par rapport à l'eau à 12°,5, est égal à 1,6613.

Forme cristalline. — La forme cristalline de l'acide aspartique actif appartient au système du prisme droit rectangulaire. Elle est représentée, *fig.* 1, *Pl. I.* Les cristaux d'acide actif sont rarement assez nets pour que l'on puisse distinguer toutes les faces indiquées par la figure. Je les ai reconnues sur des cristaux limpides, en tables très-minces, obtenus en abandonnant à une évaporation lente une solution d'acide aspartique dans l'acide nitrique faible. Les cristaux sont, en général, fort petits, d'un aspect soyeux et micacé. Ce sont toujours des tables minces, rectangulaires, tronquées sur les angles. Leur profil est représenté *fig.* 2. Les cristaux complets sur lesquels j'ai reconnu toutes les faces de la *fig.* 1 étaient cependant trop minces, et les faces trop petites pour que j'aie pu mesurer les angles.

Cet acide a été analysé par divers chimistes. Sa formule est



$$C^8 H^6 Az O^7, HO$$

lorsqu'il est cristallisé.

Acide aspartique inactif.

Dans le mois de mars 1850, M. Dessaignes annonça à l'Académie qu'il était parvenu à transformer le bimalate d'ammoniaque en acide aspartique. Voici le procédé qu'il emploie :

« Le bimalate d'ammoniaque est chauffé au bain d'huile de 160 à 200 degrés. Le résidu est une masse rougeâtre qui, par des lavages répétés à l'eau chaude, laisse une matière amorphe de couleur brique pâle. Ce corps est un nouvel acide azoté qui se dissout dans les acides concentrés, d'où une addition d'eau le précipite sans altération. Mais, si on le chauffe cinq à six heures avec l'acide chlorhydrique, il se transforme en acide aspartique. La solution évaporée fournit, par refroidissement, du chlorhydrate d'acide aspartique cristallisé. Ce chlorhydrate cristallisé, dissous dans l'eau, est divisé en deux parties égales, dont l'une, saturée exactement par l'ammoniaque, est ajoutée ensuite à l'autre. Par le refroidissement, il se forme une cristallisation abondante d'acide aspartique. »

Quelques mois après, M. Dessaignes montra qu'en opérant de même avec les maléate et fumarate d'ammoniaque, on arrivait au même résultat.

J'ai dit précédemment les motifs qui m'avaient porté à croire que cet acide aspartique artificiel était isomère de l'acide aspartique extrait de l'asparagine. L'acide malique, ainsi que je l'ai établi dans un travail récent, jouit de la propriété rotatoire; mais, vers 150 degrés, il donne lieu aux acides maléique et fumarique, où l'on ne retrouve plus cette propriété. M. Dessaignes aurait donc obtenu une substance active à l'aide de substances inactives, les maléate et fumarate d'ammoniaque. La nature, jusqu'ici, s'est réservé le secret de pareilles transformations.

Pouvoir rotatoire. — L'acide aspartique de M. Dessaignes, que je désignerai sous le nom d'*acide aspartique inactif*, ne dévie pas le plan de polarisation des rayons lumineux, ainsi que le prouve l'expérience suivante :

J'ai dissous $10^{gr},353$ d'acide aspartique dans $87^{gr},047$ d'acide nitrique à 14 degrés Baumé. La dissolution est très-facile, et la température de la liqueur s'abaisse de 2 à 3 degrés. Observée dans un tube de 500 millimètres, la

solution n'a pas donné de déviation appréciable à la double plaque de M. Soleil.

L'acide aspartique, extrait de l'asparagine, se dissout aussi très-facilement dans l'acide nitrique avec un léger abaissement de température. $7^{gr},898$ d'acide spartique actif, dissous dans $95^{gr},122$ d'acide nitrique faible, ont donné une déviation de 13 degrés.

Solubilité. — J'ai rempli un tube d'acide aspartique inactif cristallisé, et j'ai ajouté de l'eau dont la température était 13°,5. Le lendemain, la température, qui avait très-peu varié pendant la nuit, était encore de 13°,5. $12^{gr},742$ de la liqueur saturée renfermaient 0,061 d'acide aspartique sec. Il résulte de là qu'à la température de 13°,5, 100 grammes d'eau dissolvent 0,4810 d'acide inactif. En d'autres termes, 1 gramme d'acide inactif exige 208 grammes d'eau pure à 13°,5 pour se dissoudre. L'acide inactif est donc très-peu soluble, mais il l'est beaucoup plus cependant que l'acide actif.

Si l'on fait une dissolution d'acide inactif saturée à chaud et qu'on la laisse refroidir, il y a aussi sursaturation, comme pour l'acide aspartique actif, et la solubilité ainsi déterminée donne un chiffre très-différent de celui que nous venons de trouver.

Poids spécifique. — Le poids spécifique de l'acide inactif, par rapport à l'alcool absolu à 12°,5, est égal à 2,0760. Cet alcool avait pour densité 0,80113 à 12°5, la densité de l'eau à cette même température étant prise pour unité. Il résulte de là que le poids spécifique de l'acide inactif, par rapport à l'eau à 12°,5, est égal à 1,6632.

Forme cristalline. — La forme cristalline de l'acide aspartique inactif appartient au prisme oblique à base rhombe. Elle est représentée *fig.* 3. Voici les angles qui déterminent le cristal :

L : L	= 128° 28′
P : L par derr.	= 91.30 environ.
e : P	= 131.25

Le prisme est très-peu oblique, mais les modifications ne laissent aucun doute sur cette obliquité (1).

Les cristaux sont toujours très-petits, fort nets dans certains cas, et réunis en croûtes étoilées. Quelquefois ils prennent une forme lenticulaire allongée, et les faces *a* sont courbes. Cette courbure provient de ce que chaque face *a* est double, et que l'angle des deux faces adjacentes est très-obtus. J'ai déjà souvent rencontré dans les cristaux des faces arrondies, et j'ai toujours vu qu'elles étaient formées par la réunion de plusieurs facettes faisant entre elles des angles très-obtus, dont les arêtes d'intersection s'étaient émoussées.

Une cristallisation d'acide aspartique inactif pur a toujours un aspect spécial tout différent de celui d'une cristallisation d'acide actif.

0^{gr},400 d'acide inactif cristallisé ont donné 0,522 d'acide carbonique et 0,188 d'eau.

On déduit de là, pour 100,

Carbone.........	35,6
Hydrogène.......	5,2

La formule



$C^8 H^7 Az O^8$

de l'acide aspartique actif exige :

Carbone.........	36,0
Hydrogène.......	5,2

(1) J'ai obtenu récemment une cristallisation d'acide inactif où tous les cristaux étaient hémitropes. Que l'on imagine un plan vertical passant par les arêtes d'intersection des faces L et situé dans le plan de la figure, puis, que la moitié antérieure du cristal tourne alors de 180 degrés autour d'un axe horizontal; on aura la représentation de ces cristaux hémitropes. Alors on voit nettement que le prisme est oblique, par les angles rentrants (P : P) et (*e* : *e*). Lorsque les faces *a* et *o* sont doubles, ce qui arrive souvent, si des faces naissaient tangentiellement sur les arêtes des faces L de devant et L de derrière, l'acide inactif aurait alors l'aspect de l'acide actif, *fig.* 1. Il serait donc très-important de mesurer les angles de la forme de l'acide actif, afin de les comparer avec ceux de l'acide inactif.

M. Dessaignes avait déjà trouvé que le nouvel acide aspartique avait la même composition que l'acide ordinaire.

Chlorhydrates des acides aspartiques.

Lorsque l'on dissout les acides aspartiques actif et inactif dans l'acide chlorhydrique et qu'on évapore au bain-marie, on obtient, par refroidissement ou mieux par un repos et une évaporation prolongés, des combinaisons de ces acides et d'acide chlorhydrique. Ces chlorhydrates sont très-solubles. Leur composition chimique est la même; mais leurs formes cristallines diffèrent, et le chlorhydrate fourni par l'acide actif a seul la propriété rotatoire.

Le pouvoir rotatoire du chlorhydrate d'acide actif est donné par l'expérience suivante :

Proportion de chlorhydrate cristallisé. .	$\varepsilon = 0,055463$
Densité de la liqueur à 13 degrés.	$\delta = 1,0274$
Déviation de la teinte de passage.	$\alpha = 6^\circ,96$
Pouvoir rotatoire pour 100 millimètres.	$[\alpha]_j = 24^\circ,427$ ↗

Le chlorhydrate d'acide aspartique actif se décompose en se dissolvant dans l'eau. Il se précipite une assez grande quantité d'acide aspartique. Je l'ai fait disparaître par l'addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, dont on a tenu compte dans l'expérience précédente.

Le chlorhydrate d'acide inactif peut se dissoudre dans l'eau sans précipitation d'acide inactif. On pourrait croire que cela constitue une différence dans les propriétés chimiques de ces deux chlorhydrates; mais il n'en est rien. Le chlorhydrate d'acide inactif se décompose aussi en se dissolvant dans l'eau; seulement, l'acide inactif, étant plus soluble que l'acide actif, reste en dissolution. Aussi y a-t-il, dans les deux cas, une précipitation abondante lorsque l'on opère avec une eau alcoolisée. D'ailleurs, si l'on verse de l'eau sur le chlorhydrate inactif et qu'on laisse la dissolution s'effectuer sans agiter, il se forme également un précipité floconneux d'acide aspartique inactif.

Lorsque l'on abandonne au contact de l'air les chlorhydrates des acides aspartiques et qu'on suit par la balance la modification qu'ils éprouvent, on voit facilement que le chlorhydrate d'acide inactif est tout à fait inaltérable. En été seulement, les cristaux deviennent d'un blanc laiteux à la surface, et perdent leur éclat et leur transparence. Quant au chlorhydrate d'acide actif, son poids augmente beaucoup; il tombe en déliquescence et se couvre de taches blanches d'acide aspartique.

Cette déliquescence du chlorhydrate d'acide actif ne permet pas de mesurer avec précision les angles de sa forme cristalline. Elle a un aspect tout autre que celle du chlorhydrate inactif. C'est un prisme droit terminé par des facettes tétraédriques. La forme est représentée *fig.* 4. L, L sont les pans; *h*, *h* sont des facettes hémiédriques qui portent sur l'angle solide formé par les faces L, L et par la base du prisme. Ces facettes *h* devraient être au nombre de quatre à chaque extrémité du prisme; il y en a deux seulement, et le couple d'une extrémité est en croix avec le couple de l'autre extrémité, ce qui est l'indice de l'hémiédrie. Autant que j'ai pu le reconnaître par des mesures prises au goniomètre d'application sur de petits cristaux, on a

$$\left.\begin{array}{l} h : h = 115^\circ \\ L : L = \ \ 90^\circ \end{array}\right\} \text{mesures très-grossières.}$$

Il est probable que les facettes *h* porteraient sur les arêtes des bases du prisme droit qui serait formé par les quatre faces *g*. Deux de ces faces ne sont indiquées ni sur la figure, ni sur les cristaux naturels.

La difficulté d'observer un cristal déliquescent et incomplet ne me permet pas de regarder comme rigoureuses la détermination de la forme de ce chlorhydrate et la position des facettes hémiédriques (1).

(1) Jusqu'à présent j'ai presque toujours vu les substances actives, tar-

La forme cristalline du chlorhydrate inactif est représentée *fig.* 6; c'est un prisme oblique à base rectangle. On a

$$P : g = 119^\circ 45'$$
$$g : M = 123.\ 0$$
$$P : z = 150.30$$

Voici la détermination du chlore de ces deux chlorhydrates, dont l'analyse a été déjà faite par M. Dessaignes qui leur avait trouvé la même composition. $1^{gr},487$ de chlorhydrate *inactif* ont donné 1,243 de chlorure d'argent, ce qui correspond à 20,66 pour 100 de chlore; d'autre part, $1^{gr},307$ de chlorhydrate *actif* ont donné 1,083 de chlorure d'argent, ce qui correspond à 20,48 pour 100 de chlore. La formule



$$C^8 H^7 Az O^8, H Cl$$

exige 20,9 pour 100.

Action de la chaleur. — Les chlorhydrates des acides actif et inactif se comportent de même sous l'influence de la chaleur. Tous deux perdent, sensiblement à la même température, de l'acide chlorhydrique et de l'eau, et fournissent cette substance insoluble, azotée, découverte par M. Dessaignes, et dont je donnerai plus loin l'analyse élémentaire. Voici la réaction :



$$C^8 H^7 Az O^8, H Cl = H Cl + 3 (HO) + C^8 H^4 Az O^5.$$

trates, malates, aspartates, etc., appartenir au système du prisme droit à base rhombe, et l'hémiédrie être constamment indiquée par des facettes portant sur les arêtes des bases rhombes, de manière à conduire par leur prolongement à un tétraèdre irrégulier. Les exceptions sont assez rares. Je citerai cependant le sucre, l'acide tartrique, le tartrate neutre de potasse. L'hémiédrie, dans les substances qui cristallisent en prisme oblique à base rectangle, est accusée par des faces qui naissent d'un côté seulement du cristal. Soit, pour fixer les idées, le prisme rectangulaire oblique, *fig.* 5. Les facettes hémiédriques portent d'un côté seulement du cristal, sur les arêtes B ou sur les arêtes D. Dans ces deux cas l'hémiédrie est non superposable. Les mêmes modifications placées de l'autre côté du prisme oblique et sur les arêtes de même nom, conduisent à un solide *symétrique* du précédent.

La matière colorante qui accompagne toujours la production du corps $C^8 H^4 Az O^5$ ne se forme, dans l'expérience actuelle, qu'en très-petite quantité.

Aspartates de soude actif et inactif.

Lorsqu'on ajoute de la soude caustique ou du carbonate de soude aux acides aspartiques jusqu'à neutralisation, et qu'on abandonne à une évaporation lente les liqueurs, elles fournissent des aspartates de soude parfaitement neutres, l'un actif, l'autre inactif, de même composition chimique, offrant les mêmes réactions; mais leurs formes cristallines sont distinctes et incompatibles.

Solubilité. — Les aspartates de soude actif et inactif sont très-solubles dans l'eau. Afin de déterminer exactement et de comparer leur solubilité, j'ai rempli séparément deux tubes, l'un d'aspartate actif, l'autre d'aspartate inactif, et j'ai ajouté de l'eau de manière que le niveau du liquide, dans chaque tube, fût encore au-dessous des cristaux après la saturation. La température de l'eau était de 12°,3 lorsqu'elle fut versée sur les cristaux d'aspartate actif. Le surlendemain, la température, qui variait très-peu pendant la nuit, était de 12°,2. J'ai alors filtré et j'ai reçu, dans une capsule dont la tare était faite à l'avance, $5^{gr},6085$ de liquide. En abandonnant à l'évaporation lente jusqu'à ce que tout le liquide eût cristallisé, on trouva que les $5^{gr},6085$ de solution renfermaient $2^{gr},644$ d'aspartate de soude cristallisé pur; il résulte de là que 100 grammes d'eau à 12°,2 dissolvent $89^{gr},194$ d'aspartate de soude actif.

Une expérience, faite à la même époque et de la même manière sur l'aspartate de soude inactif, a montré que 100 grammes d'eau à 12°,5 dissolvent $83^{gr},791$ d'aspartate de soude inactif; ce dernier est donc un peu moins soluble.

Formes cristallines. — L'aspartate de soude actif cristallise en aiguilles prismatiques appartenant au prisme droit à base rhombe. La forme est représentée *fig.* 7. Les

facettes h sont des facettes hémiédriques; elles devraient être au nombre de quatre à chaque base, d'après la loi de symétrie. Il n'y en a que deux, en général, et leur ensemble conduit à un tétraèdre irrégulier. Lorsque les huit facettes h existent, quatre d'entre elles, placées comme nous venons de le dire, se développent beaucoup plus que les autres.

Les faces des pans étant toujours striées et donnant lieu à des doubles images, je n'ai pas confiance dans les mesures que j'ai prises des angles du prisme. Quant à l'angle du biseau, il est de 106 à $\frac{1}{2}$ degré près. Ce qu'il importe surtout de remarquer, c'est que le prisme est droit et hémiédrique.

L'aspartate de soude inactif cristallise en prisme oblique à base rectangle modifié, comme l'indique la *fig.* 8. L'obliquité du prisme est très-marquée, et il y a incompatibilité complète entre les formes des deux aspartates. On a :

$$P : g = 144°46'$$
$$M : M = 51.38$$
$$M : g = 64.11$$
$$k : k = 112.53$$

Il y a souvent hémitropie dans ce sel. Supposons un cristal identique avec le cristal de la *fig.* 8 placé derrière celui-ci, le touchant suivant sa face g, mais sa base P inclinée en sens contraire de celle de la figure et faisant biseau avec celle-ci. Dans ce double cristal, les faces k se rejoignent deux à deux, et donnent lieu à des angles rentrants. La projection du sommet du cristal hémitrope est dessinée *fig.* 8 *bis*. (k, k), (k, k) sont les angles rentrants.

On peut encore se représenter le cristal hémitrope de la manière suivante : Supposons le solide, *fig.* 8, coupé par un plan vertical situé dans le plan de la figure et passant par les arêtes d'intersection des faces M. En faisant tourner de 180 degrés, autour d'un axe horizontal, la moitié postérieure du cristal, on aura le cristal hémitrope. C'est la même hémitropie que dans l'acide aspartique inactif.

Pouvoir rotatoire de l'aspartate actif.

Proportion d'aspartate de soude cristallisé...	$\varepsilon =$	0,134031
Proportion d'eau........................	$e =$	0,865969
Densité de la liqueur à 12 degrés..........	$\delta =$	1,12135
Température de l'observation.............	$=$	12°
Déviation de la teinte de passage..........	$\alpha =$	1°,68
Pouvoir rotatoire pour 100 millimètres.....	$[\alpha]_j =$	2°,23

Aspartates d'argent actif et inactif basiques.

Si l'on dissout l'acide aspartique actif dans un excès d'ammoniaque et qu'on ajoute de l'azotate d'argent neutre, le précipité, qui prend naissance d'abord, se redissout ensuite par l'agitation. Il persiste lorsqu'on a ajouté une assez grande quantité de sel d'argent, si les liqueurs ne sont pas trop étendues. Le précipité est blanc et amorphe. La liqueur filtrée laisse déposer, en vingt-quatre heures, des cristaux réunis en petites masses sphériques. Ce sel cristallisé a la même composition que le précipité dont je viens de parler.

0gr,664 de matière *desséchée à 100 degrés* donnent 0,4125 d'argent métallique, ou 62,1 pour 100.

La formule



$$C^8 H^5 Az O^6, 2(Ag O)$$

exige 62,2; d'autre part, j'ai retiré, de 1gr,1925 de ce sel, après un traitement à l'hydrogène sulfuré, un poids d'acide aspartique actif égal à 0,453. La formule exige 0,457 (1).

L'acide aspartique inactif se comporte exactement, dans les conditions précédentes, comme l'acide actif. Le préci-

---

(1) J'ai fait deux analyses de ce sel d'argent cristallisé comprimé entre des doubles de papier, puis exposé à l'air pendant vingt-quatre heures, sans le dessécher préalablement à 100 degrés, et j'ai trouvé dans un cas, 60,7 pour 100 d'argent; dans l'autre cas 60,8. La formule



$$C^8 H^6 Az O^7, 2(Ag O) \text{ exige } 60,7.$$

Il semble, d'une part, qu'un sel cristallisé en très-petits mamelons durs et sablonneux ne peut retenir de l'eau interposée. D'autre part, il est étonnant qu'un sel d'argent perde aussi facilement à 100 degrés 1 équivalent d'eau. Je laisse à des chimistes plus exercés le soin de décider si l'aspartate d'argent cristallisé renferme en effet 1 équivalent d'eau.

L'aspartate de soude inactif additionné d'acétate de plomb ammoniacal donne un précipité caséeux. La liqueur filtrée, étendue de beaucoup d'eau, dépose en deux ou trois jours des cris-

pité formé dans la liqueur alcaline d'acide inactif, par le nitrate d'argent, se redissout d'abord et persiste ensuite. La liqueur filtrée et limpide laisse déposer, en vingt-quatre heures, des cristaux réunis en petites masses sphériques, qui ont aussi la composition indiquée par la formule précédente.

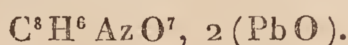
$1^{gr},054$ de sel séché à 100 degrés ont donné 0,657 d'argent, ou 62,3 pour 100.

Je pourrais multiplier les exemples de comparaison entre les dérivés des deux acides aspartiques. M. Dessaignes a reconnu, en effet, que l'acide aspartique donnait des combinaisons cristallisables non-seulement avec l'acide chlorhydrique, mais aussi avec les acides nitrique, sulfurique, etc. Il a étudié également des aspartates cristallisés autres que celui de soude (1); mais ces détails n'ont aujourd'hui aucune utilité. J'y reviendrai dans un travail ultérieur.

Les résultats précédents suffisent pour caractériser ce

---

taux nacrés réunis en mamelons sphériques, très-durs, de structure rayonnée. J'ai trouvé que ce sel était anhydre, ne perdait rien à 100 degrés, et avait pour formule



$$C^8H^6AzO^7, 2(PbO).$$

La formule correspond à 64,3 pour 100 d'oxyde de plomb, et l'on a obtenu 63,88. La formule



$$C^8H^5AzO^6, 2(PbO) \text{ exige } 66,1.$$

J'ai rencontré ici une cause d'erreur que je m'empresse de signaler. L'aspartate de soude actif se comporte avec l'acétate de plomb ammoniacal comme l'aspartate de soude inactif. Il se produit également un précipité qui se rassemble en masse molle, et par le repos des cristaux réunis en mamelons durs, rayonnés. Mais ces cristaux sont formés par un acétate de plomb basique particulier, qui renferme 65 pour 100 d'oxyde de plomb. J'ai pris d'abord et pendant longtemps cet acétate pour un aspartate de plomb de même composition que l'aspartate inactif, et comme sous l'influence d'un courant d'acide carbonique il donnait lieu à un précipité de carbonate de plomb, je trouvais là une preuve non équivoque que l'aspartate de plomb était un aspartate basique. L'acide aspartique s'offrait ainsi comme un acide monobasique. En réalité, bien qu'il y ait plusieurs motifs d'adopter cette opinion, je crois qu'elle réclame encore de nouvelles études. Quel que soit d'ailleurs le résultat auquel on arrive, les idées de M. A. Laurent sur la capacité de saturation des acides amidés ne trouveront ici aucune exception. En effet, l'acide aspartique n'est pas l'acide malamique, et l'asparagine n'est pas la malamide. Ce résultat vient d'être constaté par M. Demondésir au laboratoire de la Faculté de Strasbourg, et je le confirme ici comme étant de la plus entière exactitude.

(NOTE AJOUTÉE A L'IMPRESSION.)

(1) Les recherches de M. Dessaignes sur l'asparagine et l'acide aspartique ne se trouvent que par extraits dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* ou dans le journal l'*Institut*. L'intérêt qu'offrent ces recherches, leur précision, font désirer vivement qu'elles soient publiées *in extenso* dans les *Annales de Chimie et de Physique*.

nouveau genre d'isomérie des substances douées de la propriété rotatoire moléculaire. Tout ce que l'on produit avec l'acide actif se peut effectuer dans les mêmes conditions avec l'acide inactif. Les produits obtenus ont constamment même composition, mêmes propriétés chimiques; ils se distinguent par de faibles différences dans la solubilité, par l'existence de la propriété rotatoire dans les uns, et surtout, en général, par des formes cristallines incompatibles. Si l'on faisait abstraction de la propriété rotatoire, on aurait deux séries de substances respectivement aussi voisines que peuvent l'être les variétés de substances dimorphes. Il n'y a pas plus de différence entre les deux acides aspartiques, les deux aspartates de soude, etc., qu'il n'y en a entre le spath d'Islande et l'arragonite, le soufre octaédrique et le soufre prismatique, si l'on met de côté le phénomène rotatoire.

On peut s'étonner qu'une aussi grande similitude dans toutes les propriétés chimiques de ces corps actifs et inactifs ne soit pas accusée, par certaines relations, entre leurs formes cristallines; mais, outre que ces relations ne sont peut-être que cachées pour nous, le dimorphisme offre une difficulté du même ordre. Nous verrons tout à l'heure, du reste, en examinant les formes cristallines des bimalates d'ammoniaque et de chaux, que la constitution moléculaire des substances inactives n'est pas incompatible avec une forme cristalline identique à celle des substances actives correspondantes; et peut-être, dès lors, n'y a-t-il, dans certains cas, incompatibilité des formes des substances actives et inactives de même composition que par suite d'un dimorphisme. C'est ce que je m'efforcerai de rechercher dans mes études ultérieures.

La nécessité de l'examen du pouvoir rotatoire de tous les produits organiques n'a jamais paru si pressante. L'identité d'un produit naturel avec un produit artificiel de même composition, ne pourra désormais être acquise à la science

qu'après une étude attentive et de la forme cristalline et du pouvoir rotatoire. Tous les chimistes qui ont eu l'occasion d'annoncer de pareilles identités sentiront le besoin de soumettre à ces nouvelles épreuves les résultats de leurs travaux, en s'aidant, dès à présent, de la remarque sur laquelle j'ai insisté tout à l'heure, savoir : que jamais on n'a obtenu une substance douée de la propriété rotatoire en partant de composés qui ne jouissaient pas eux-mêmes de cette propriété. Les résultats, aujourd'hui acceptés, qui nécessiteraient une révision du genre de celles que je viens d'indiquer, sont nombreux dans la science, et je crois inutile de les énumérer ici (1).

Acides maliques actif et inactif.

M. Piria a fait voir que l'asparagine et l'acide aspartique, soumis à l'action de l'acide nitrique nitreux, se transformaient en acide malique. J'ai répété plusieurs fois l'expérience de M. Piria, et je me suis assuré, par une étude rigoureuse de la forme cristalline du sel acide d'ammoniaque et par l'examen de la propriété rotatoire, que l'acide malique ainsi préparé était identique à l'acide malique du sorbier, des pommes et des raisins. Je crois inutile de rapporter ici les angles de la forme de ce bimalate et les détails de l'expérience qui m'a donné la mesure de son pouvoir rotatoire. J'ajouterai seulement qu'au lieu de rechercher le pouvoir rotatoire du malate acide d'ammoniaque pur, je l'ai d'abord fait bouillir avec de l'oxyde d'antimoine. Le malate double d'ammoniaque et d'antimoine a un pouvoir rotatoire considérable à droite, ainsi que je l'ai déjà fait voir dans un travail antérieur. On peut, en profitant de ce fait, recon-

(1) Je ferai seulement remarquer que certains chimistes ont émis l'opinion que l'éther nitreux se transformait avec le temps en divers produits, parmi lesquels se rencontre l'acide malique. Si cette observation est juste, l'acide malique ainsi obtenu doit être inactif, et identique avec celui que je fais connaître dans ce travail. C'est ce que je rechercherai prochainement.

naître et mesurer le pouvoir rotatoire d'une solution qui ne renferme que 1 ou 2 grammes de bimalate d'ammoniaque. N'ayant à ma disposition qu'une petite quantité d'acide malique de l'asparagine, j'ai dû recourir à ce procédé pour en étudier le pouvoir rotatoire.

Si l'on fait agir l'acide nitrique nitreux sur l'acide aspartique inactif, les choses se passent exactement comme avec l'acide aspartique actif; il se dégage de l'azote immédiatement et en grande quantité. La liqueur acide sursaturée par l'ammoniaque, lorsque le dégagement de gaz a cessé, puis précipitée par l'acétate de plomb, fournit du malate de plomb. Celui-ci, traité par l'hydrogène sulfuré, donne un liquide acide qui, évaporé au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse, fournit une cristallisation abondante, mamelonnée, d'un acide malique dénué de toute propriété rotatoire.

Acide malique inactif.

L'acide malique inactif est très-soluble dans l'eau; sa dissolution sirupeuse se concrète, par le repos, en masse blanche, cristalline, mamelonnée, comme il arrive pour l'acide malique actif. Il cristallise plus facilement que ce dernier, parce qu'il est moins soluble et non déliquescent.

Desséché sous une cloche par l'acide sulfurique et amené à son plus grand état de siccité, l'acide malique inactif augmente très-peu de poids si on l'expose à l'air. 603 milligrammes de cet acide pur et sec ont absorbé $0^{gr},0025$ d'eau, ou 0,4 pour 100, après huit jours d'exposition dans un air peu humide. Pendant le même temps et dans le même air, 935 milligrammes d'acide actif pur et sec ont absorbé 49 milligrammes d'eau, ou 5,2 p. 100. Dans une autre expérience, l'air était plus humide : l'hygromètre de Daniel a donné 7 degrés pour la température du point de rosée, la température extérieure étant de 12 degrés. L'acide actif est tombé facilement en déliquescence. Le poids de l'acide inactif a, au contraire, très-peu varié. 266 milligrammes ont absorbé ra-

pidement 2 milligrammes d'eau, et le poids n'a plus changé, même pendant plusieurs jours. En général, l'acide inactif pur et sec, exposé à l'air, absorbe rapidement et en totalité, en une ou deux heures, la quantité d'eau, toujours faible, qu'il peut prendre à l'air, tandis que l'acide actif absorbe l'eau lentement jusqu'à ce qu'il soit réduit en un liquide visqueux, ce qui n'arrive que dans un air un peu humide. L'acide inactif ne se liquéfie pas, même dans un air saturé d'humidité.

0gr,816 d'acide inactif cristallisé, pur, qui avait passé une nuit sous une cloche avec de l'acide sulfurique concentré, ont donné dans le tube à combustion, 1,070 d'acide carbonique et 0,340 d'eau.

On déduit de là :

Carbone........	35,76
Hydrogène......	4,65
Oxygène........	59,59
	100,00

La formule de l'acide malique ordinaire



$C^8 H^4 O^8, 2 (HO)$

exige :

Carbone........	35,82
Hydrogène......	4,48
Oxygène........	59,70
	100,00

Action de la chaleur. — L'acide actif commence à fondre dans l'étuve à eau bouillante. L'acide inactif n'est pas altéré à cette température. Si l'on chauffe davantage les acides maliques, tous deux éprouvent le même genre de décomposition et donnent les acides maléique et fumarique inactifs en proportions variables, suivant la manière dont on règle l'application de la chaleur. En plaçant dans un même bain d'huile deux tubes contenant, l'un de l'acide malique actif, l'autre de l'acide malique inactif, et élevant graduellement la température, on trouve que l'acide actif entre en

fusion à 100 degrés et l'acide inactif à 133 degrés seulement. D'autre part, si l'on note avec soin l'instant précis où se forme le premier dépôt de vapeur d'eau sur les parois froides des tubes, ce qui est l'annonce de la décomposition des acides, on trouve que l'acide actif commence à se décomposer à 140 degrés et l'acide inactif à 150.

Malates actifs et inactifs.

L'acide malique actif donne lieu, avec les divers oxydes métalliques, à des malates qui tous ont la propriété rotatoire s'exerçant tantôt à droite, tantôt à gauche. Ces malates sont bien connus et ont été étudiés par divers chimistes. Or, à chacun de ces malates actifs répond un malate inactif de même composition chimique, et qui prend naissance exactement dans les mêmes conditions. Je m'occuperai surtout, dans ce travail, des bimalates d'ammoniaque, des bimalates de chaux et des malates de plomb actifs et inactifs.

J'apprécie très-bien l'utilité de l'examen comparatif de tous les malates et de tous les aspartates actifs et inactifs, et je me réserve de présenter cette étude dans un travail ultérieur, lorsque je serai en possession de grandes quantités de matière première, nécessaire à la production, sur une grande échelle, de ces intéressants produits. Mais les résultats principaux de ce travail sont suffisamment établis par les faits qui s'y trouvent consignés. L'étude comparative d'un plus grand nombre de produits actifs et inactifs n'ajouterait rien aux conséquences générales déjà mises en évidence par les détails que j'ai précédemment exposés.

Bimalate d'ammoniaque actif.

Le bimalate d'ammoniaque actif cristallise en beaux prismes droits rhomboïdaux. Sa forme est représentée *fig.* 9 et 10. En voici les angles principaux :

L	: L	=	71°36′
L	: L par derr.	=	108 24
L	: R	=	125.48
m	: m par derr.	=	137.35
m'	: m' par der.	=	104.36

Ce sont tantôt les faces m, tantôt les faces m' qui sont le plus développées. Quelquefois il n'existe que l'un des deux couples (m, m) ou (m', m').

Le bimalate d'ammoniaque se présente, en général, avec une forme cristalline homoédrique. Cependant j'ai obtenu des cristaux hémiédriques, et notamment dans le bimalate d'ammoniaque que j'avais produit au moyen de l'acide malique extrait de l'asparagine. Dans ce cas, il arrive souvent que la base P n'est pas rendue nulle par le développement des faces m et m', et que les cristaux portent les facettes hémiédriques h, *fig.* 10.

Poids spécifique. — Le poids spécifique du bimalate d'ammoniaque actif, par rapport à l'alcool absolu, à la température de 12°,5 est égal à 1,9349. Cet alcool avait pour densité 0,80113 à 12°,5; la densité de l'eau, à cette température, étant prise pour unité. Il résulte de là que le poids spécifique du bimalate actif, par rapport à l'eau à 12°,5, est égal à 1,5500.

Solubilité. — J'ai trouvé que 100 grammes d'eau à 15°,7 dissolvent 32gr,15 de bimalate d'ammoniaque actif. Ce résultat a été obtenu en abandonnant à une évaporation spontanée un poids déterminé d'une solution de ce bimalate en train de cristalliser. 9gr,195 de solution ont donné 2gr,237 de bimalate cristallisé pur et sec.

Pouvoir rotatoire. — J'ai trouvé, l'année dernière (Mémoire déjà cité), le pouvoir rotatoire du bimalate d'ammoniaque égal à — 7 degrés ↖. J'ai repris cette mesure, et j'ai trouvé ce pouvoir moléculaire pour 100 millimètres plus voisin en réalité de 6 que de 7 degrés. Il ne sera pas sans utilité de donner, à ce propos, quelques détails sur la

détermination des déviations, au moyen de l'appareil de M. Soleil.

J'ai à ma disposition un appareil *à compensateur*, où je puis établir un tube de 50 centimètres et des tubes de moindre longueur. Le tube de 50 centimètres donne lieu à des réflexions intérieures qui déplacent le zéro de 1 degré environ. On peut faire varier beaucoup plus la position du zéro en ne pas regardant exactement dans l'axe du tube. Il faut faire usage de diaphragmes ou corriger chaque fois l'erreur due au déplacement du zéro. Quand on emploie des tubes de 20 centimètres environ, il n'y a pas de réflexions intérieures, et, partant, pas de correction à effectuer. Mais la position de l'œil a toujours de l'influence. Cette cause d'erreur, jointe à celle qu'occasionne la difficulté d'établir l'identité des teintes, surtout pour certains liquides, ne met pas trop en défaut des mesures de fortes variations. Mais pour celles qui ne dépassent pas 5 ou 6 degrés, la détermination exacte d'un pouvoir rotatoire devient très-difficile; à plus forte raison lorsque les déviations sont de 2 à 3 degrés seulement. Or il y a beaucoup de substances pour lesquelles il est difficile, à cause de leur peu de solubilité, de dépasser une déviation de quelques degrés. Dans tous ces cas, il faut n'accorder qu'une confiance très-réservée aux mesures des déviations.

Que l'on me permette de revenir, à cette occasion, sur le pouvoir rotatoire de l'asparagine. Dans le travail où j'ai fait connaître l'existence de la propriété rotatoire dans l'asparagine, l'acide aspartique et l'acide malique, je me suis exprimé de la manière suivante :

« L'asparagine, en dissolution dans l'eau ou dans les alcalis, dévie à gauche le plan de polarisation. Elle le dévie, au contraire, à droite, quand elle est en dissolution dans les acides. — L'asparagine est très-peu soluble dans l'eau froide. Cette circonstance, jointe à la faiblesse du pouvoir rotatoire, fait qu'une dissolution aqueuse d'asparagine sa-

turée à 8 ou 10 degrés ne donne pas, dans le tube de 50 centimètres, une déviation sensible à l'œil, même en faisant usage de la double plaque de M. Soleil. La dissolution saturée à 25 degrés donne déjà une déviation appréciable qui devient manifeste si l'on observe une solution chaude concentrée. »

Je me suis contenté, par conséquent, d'établir l'existence du pouvoir rotatoire de l'asparagine en solution aqueuse et le sens de cette déviation. Il est impossible de faire plus, à moins d'opérer à une température élevée et avec une solution assez chargée d'asparagine pour que la déviation devienne mesurable avec quelque rigueur.

J'insiste un peu sur ces détails, parce que M. Dubrunfaut a publié, dans les *Comptes rendus* de 1851, une Note où il dit : « L'asparagine pure possède un pouvoir rotatoire notable, quoique M. Pasteur déclare n'avoir pu le mesurer à la température de 25 degrés. En effet, 28 grammes d'asparagine, dissoute dans un litre d'eau, ont donné une rotation égale à $\frac{5}{1000}$ de millimètre de quartz, dans un tube de 50 centimètres. »

Exprimée en degrés, cette déviation est égale à $0°,12$. Cela indique déjà que l'asparagine a un pouvoir rotatoire très-faible. Mais ce qui montre bien le peu de valeur de ces mesures numériques dans des cas où les déviations sont si minimes, c'est qu'en répétant l'expérience de M. Dubrunfaut j'ai trouvé $0°,6$ au lieu de 0,1. Je le répète donc, lorsque des substances ont un aussi faible pouvoir rotatoire, et surtout aussi peu de solubilité à froid, il faut se contenter d'indiquer l'existence et le sens de la déviation.

Action de la chaleur sur le bimalate d'ammoniaque actif. — Lorsque l'on chauffe au bain d'huile, de 160 à 200 degrés, comme l'a indiqué M. Dessaignes, le bimalate d'ammoniaque, il se transforme en un produit peu soluble dont la composition est la même que celle de l'acide aspartique, moins les éléments de l'eau.

Voici l'analyse de ce curieux produit :

$0^{gr},289$ de matière, bien lavée à l'eau et desséchée à l'étuve à 100 degrés, ont donné 0,483 d'acide carbonique et 0,102 d'eau. D'autre part, $0^{gr},242$ ont donné 0,222 de platine en dosant l'ammoniaque par le procédé Will et Fresenius.

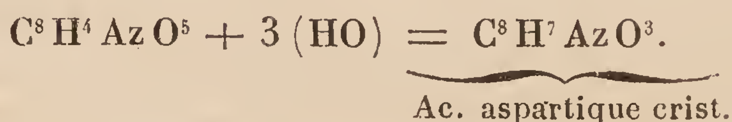
Ces résultats correspondent à la formule



$$C^8 H^4 Az O^5.$$

	Trouvé.	Calculé.
Carbone.........	45,57	45,29
Hydrogène......	3,87	3,77
Azote.........	13,22	13,20
Oxygène........	37,34	37,74
	100,00	100,00

Cette composition nous montre que quand on fait bouillir cette matière avec l'acide chlorhydrique, dans le procédé de préparation donné par M. Dessaignes, pour l'acide aspartique inactif, il y a simplement fixation de 3 molécules d'eau. En effet, on a



$$C^8 H^4 Az O^5 + 3(HO) = \underbrace{C^8 H^7 Az O^8}_{\text{Ac. aspartique crist.}}.$$

Voici d'ailleurs la réaction principale de la décomposition du bimalate d'ammoniaque :



$$C^8 H^4 O^8 Az H^4 O + HO = C^8 H^4 Az O^5 + 5(HO).$$

Mais il est facile de reconnaître que l'eau qui se dégage est chargée d'ammoniaque, de telle manière qu'une partie de l'acide malique doit être mise en liberté. Aussi il prend naissance de l'acide fumarique et de l'acide maléique. J'ai retrouvé, en outre, dans la partie soluble du résidu de l'opération, les acides maliques actif et inactif (1).

(1) Il est facile de transformer en la substance $C^8 H^4 Az O^5$ tout l'acide malique du bimalate d'ammoniaque. J'ai remarqué en effet que si l'on bu-

La présence de l'acide malique inactif dans la partie soluble du résidu de la décomposition du bimalate d'ammoniaque actif est un fait assez important pour que j'indique comment je l'ai constatée. J'ai précipité la liqueur par l'acétate de plomb, traité ensuite par l'hydrogène sulfuré le précipité lavé, puis j'ai transformé l'acide en bisel d'ammoniaque. Parmi les cristaux qui prirent naissance, j'ai reconnu la forme cristalline du bimalate d'ammoniaque inactif, que je ferai bientôt connaître, et j'en ai mesuré les angles.

Il résulte de là que, dans les conditions actuelles, l'acide malique actif paraît se transformer en acide malique inactif, seulement par une élévation de température.

Bimalate d'ammoniaque inactif.

Le bimalate d'ammoniaque inactif se prépare comme le bimalate actif. On partage en deux une solution d'acide malique inactif, on neutralise l'une des liqueurs par l'ammoniaque, et on l'ajoute ensuite à l'autre. En évaporant la solution, deux espèces de cristaux peuvent prendre naissance. Ceux qui se déposent en premier lieu ont exactement la forme et la composition du bimalate d'ammoniaque actif. C'est un prisme droit rhombique, avec biseau aux extrémités. Non-seulement les formes de ces deux bimalates actif et inactif se ressemblent, mais les angles sont les mêmes, au moins à un ou deux degrés près. Je n'ai pu les mesurer que d'une manière approchée. C'est que les cristaux de ce bimalate inactif sont striés, très-peu nets, et paraissent, si l'on peut s'exprimer ainsi, avoir eu de la peine à se former. Au contraire, le bimalate inactif donne toujours et facile-

---

mecte d'ammoniaque le bimalate avant de le chauffer à 200 degrés, le résidu ne cède presque rien à l'eau, et son poids est très-sensiblement, après lavage et dessiccation, celui qui est exigé par l'équation



$$C^8H^4O^8AzH^4O,\ HO = C^8H^4AzO^6 + 5(HO).$$

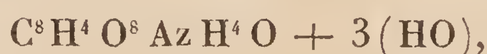
ment de beaux cristaux limpides, à faces nettes et bien réfléchissantes.

Le bimalate d'ammoniaque actif offre un clivage facile perpendiculairement aux faces verticales du prisme. Le même clivage se retrouve dans le bimalate inactif de même composition.

Le bimalate d'ammoniaque inactif ne présente pas de facettes hémiédriques. Ainsi que je l'ai fait voir précédemment, elles existent quelquefois dans le bimalate actif.

J'ai dit que la solution évaporée du bimalate d'ammoniaque inactif pouvait donner deux espèces de cristaux. Lorsque ceux dont je viens de parler ont pris naissance (ce qui n'arrive pas toujours), si l'on décante l'eau mère qui les surnage et qu'on l'abandonne à elle-même, on voit se former immédiatement des cristaux qui, en deux ou trois heures au plus, deviennent très-volumineux, durs, d'une limpidité admirable. Autant ceux dont j'ai parlé précédemment sont lents à se produire et irrégulièrement formés, autant ceux-ci prennent naissance facilement et sont remarquables par leur netteté.

Ces nouveaux cristaux constituent un bimalate d'ammoniaque inactif qui n'a pas encore son correspondant parmi les malates actifs. Sa composition s'exprime par la formule



$$C^8H^4O^8\,AzH^4O + 3(HO),$$

ainsi que le prouvent les analyses suivantes :

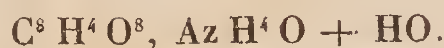
I. $0^{gr},5$ de matière ont donné 0,520 d'acide carbonique et 0,290 d'eau.

II. $0^{gr},4$ ont donné 0,414 d'acide carbonique et 0,2315 d'eau.

On déduit de là :

	Trouvé.		Calculé.
Carbone.....	28,3	28,2	28,4
Hydrogène...	6,4	6,4	6,5

Je me suis assuré que le bimalate d'ammoniaque actif ordinaire avait bien la formule généralement admise



$$C^8 H^4 O^8, Az H^4 O + HO.$$

Voici la formule cristalline du bimalate d'ammoniaque inactif à 3 (HO). Elle appartient au système du prisme oblique à base rhombe. Cette forme est représentée *fig.* 12. On a :

$$m : m = 127^\circ 20'$$
$$L : L = 124.39$$
$$m : L = 85.22 \qquad 119^\circ 22'$$
$$g^1 : L = 149.33$$

Angle des arêtes d'intersect. des faces (m, m) et $(L, L) = 110^\circ 56$

Rien dans ces cristaux n'annonce l'hémiédrie.

Nota. — Si l'on fait cristalliser un mélange à poids égaux de bimalate d'ammoniaque inactif à 3 (HO) et de bimalate d'ammoniaque actif ordinaire, voici ce que l'on observe. Il se dépose en premier lieu des cristaux de la forme du bimalate actif ordinaire. L'eau mère fournit ensuite des cristaux en prismes obliques, identiques avec ceux que je viens d'étudier. La nouvelle eau mère laisse déposer des cristaux de la forme du bimalate actif, puis, après décantation, des cristaux en prismes obliques, jusqu'à la dernière goutte. Mais je reviendrai plus tard sur la cristallisation des mélanges de substances actives et inactives.

Action de la chaleur. — Le bimalate d'ammoniaque inactif soumis à l'action de la chaleur se comporte exactement comme le bimalate actif. Il y a perte d'eau et d'ammoniaque, et formation de cet acide azoté dont la composition est la même que celle de l'acide aspartique, moins 3 molécules d'eau.

J'ai placé dans un même bain d'huile deux tubes renfermant, l'un du bimalate actif, l'autre du bimalate inactif *de même forme et de même composition*, et j'ai élevé gra-

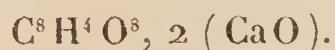
duellement la température. A une différence près de quelques degrés, les phénomènes sont identiques dans les deux tubes. Ainsi à 100 degrés un papier de tournesol rouge, humide, commence à bleuir un peu dans le tube qui renferme le sel inactif. Ce n'est que vers 110 degrés que le papier bleuit dans l'autre tube. A 160 degrés, le bimalate inactif entre en fusion, ce qui n'arrive que vers 170 degrés pour l'autre sel. La vapeur d'eau est déjà en quantité sensible dans le tube inactif à 165 degrés, tandis qu'elle n'apparaît qu'à 170 degrés dans le tube actif. Si l'on retire les tubes à 180 degrés, qu'on reprenne par l'eau les résidus, la dissolution est complète dans le tube actif, incomplète dans l'autre. La partie insoluble est l'acide découvert par M. Dessaignes, qui se transforme, sous l'influence des acides énergiques, en acide aspartique.

L'expérience précédente, répétée sur le bimalate inactif à 3 (HO), donne les résultats suivants. Le papier rouge commence déjà à bleuir vers 90 degrés, et le sel est complétement fondu de 125 à 130 degrés. En reprenant par l'eau le résidu du tube porté à 180 degrés, il reste une grande quantité de matière indissoute.

Malates de chaux neutres actifs et inactifs.

Une solution aqueuse d'acide malique inactif neutralisée par l'eau de chaux ne donne lieu à aucun précipité. Ajoute-t-on de l'alcool, il prend aussitôt naissance des flocons blancs, amorphes, de malate neutre.

Si l'on fait bouillir la solution aqueuse neutre précédente, elle ne tarde pas à donner lieu à un précipité grenu, cristallin, de malate neutre de chaux, très-peu soluble dans l'eau froide ou chaude,



$$C^8H^4O^8, 2(CaO).$$

Enfin, si l'on ajoute à une solution de bimalate d'ammo-

niaque un sel de chaux soluble, et de l'ammoniaque en excès, il n'y a pas formation de précipité; mais, en vingt-quatre heures, des cristaux limpides, d'ordinaire réunis en mamelons rayonnés, se déposent sur les parois du vase. Leur composition s'exprime par



$$C^8H^4O^8\,2(CaO) + 5(HO).$$

Or ces trois caractères sont exactement ceux que l'on sait appartenir à l'acide malique actif ordinaire.

Bimalates de chaux actif et inactif.

Le malate neutre de chaux actif, dissous dans l'acide nitrique faible, laisse déposer du bimalate de chaux hydraté en beaux cristaux limpides dont la forme est représentée *fig.* 13. C'est un prisme droit à base rhombe, portant un biseau aux extrémités. L, L sont les faces des pans; *m*, *m* celles du biseau. Souvent les cristaux portent les faces M d'un deuxième prisme rhomboïdal, et les faces d'un autre biseau *m'*, *m'*. Quant aux troncatures *h*, elles méritent de fixer l'attention. Ce sont des facettes hémiédriques. Elles n'existent pas toujours sur les cristaux de bimalate de chaux, et jusqu'à présent je n'avais pu découvrir l'hémiédrie dans cette substance. Mais j'ai obtenu récemment plusieurs cristallisations où pas un cristal n'était privé des quatre facettes *h*, que l'on reconnaît aux caractères suivants : si l'on place le cristal devant soi, disposé comme l'indique la figure, la facette *h*, la plus voisine de l'observateur à l'extrémité supérieure du cristal, est toujours inclinée à droite. La loi de symétrie exigerait, par conséquent, une autre facette *h* inclinée à gauche de la même manière. Cela ferait en tout huit facettes *h*. Or il n'y en a jamais que quatre dont le prolongement conduit à un tétraèdre irrégulier (1). On a, d'ailleurs :

---

(1) Les bimalates d'ammoniaque et de chaux, que je prouve avoir des structures cristallines hémiédriques, sont un exemple nouveau de cette cor-

R : L = 133° 17′   L : L = 93° 26′
L : M = 162.14
R : *m′* = 136.33
m′ : *m* = 163.30 environ; quelquefois *m′* : *m* = 160° env.; la face *m′* étant remplacée par une autre un peu moins inclinée sur *m*.
h : *m* = 135.30
h : M = 140.53

Lorsqu'on dissout dans l'acide nitrique faible le malate neutre de chaux inactif, on obtient aussi de beaux cristaux limpides de bimalate de chaux inactif dont je n'ai pas encore fait l'analyse. Quant à sa forme cristalline, elle est représentée *fig.* 14. C'est la forme cristalline du bimalate actif. Mais, de plus, j'ai trouvé que les angles des faces correspondantes étaient sensiblement les mêmes. Quant aux faces *k*, elles sont au nombre de quatre seulement, mais inclinées de la même manière à droite et à gauche.

Les deux espèces de cristaux ont un clivage net et facile, parallèlement aux faces R. Ce clivage est accusé par des stries qui gênent souvent la mesure exacte des angles dans ces deux formes cristallines.

Je regrette de n'avoir pu encore disposer d'une quantité suffisante de bimalate inactif pour comparer la solubilité de

---

relation que dans des recherches antérieures j'ai montrée exister entre l'hémiédrie et le phénomène de la polarisation rotatoire moléculaire. L'hémiédrie, quoique possible dans une substance, n'est pas toujours accusée matériellement par une forme dissymétrique. Cela n'a rien qui doive surprendre. Beaucoup de formes secondaires sont compatibles avec une forme primitive donnée. Toutes ces formes cependant ne sont pas indiquées dans le cristal qui pourrait les revêtir. Cela est surtout sensible pour les cristaux artificiels des laboratoires, où chaque substance s'offre presque toujours avec la même forme, parce qu'en général nous faisons très-peu varier les conditions de la cristallisation. Il arrive de même que la forme déterminée par l'ensemble des facettes hémiédriques peut ne pas exister, quoique compatible avec la structure interne du cristal.

Il est utile de noter que dans tous les exemples nouveaux d'hémiédrie que renferme ce Mémoire, l'hémiédrie est toujours *non superposable*.

ce sel à la solubilité du bimalate actif correspondant. Une récolte abondante de sorbier me permettra prochainement de combler les lacunes que je laisse, à regret, dans le travail que je soumets aujourd'hui à l'Académie.

Malates de plomb actifs et inactifs.

On connaît les propriétés curieuses du malate de plomb ordinaire. Ce sel, qui a pour composition



$$C^8 H^4 O^8, 2(PbO) + 6(HO),$$

est amorphe au moment de sa précipitation, et au bout de quelques heures il se prend en cristaux aiguillés. Jeté dans l'eau bouillante, il entre en fusion et peut se tirer en longs fils soyeux.

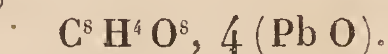
On retrouve exactement ces propriétés dans le malate de plomb inactif. Il est amorphe au moment de sa précipitation, et au bout de quelques jours on voit des houppes de cristaux soyeux prendre naissance au sein de la masse et finir par l'envahir tout entière. Toute la différence que l'on remarque entre les deux malates de plomb, c'est que le malate inactif met plus de temps à devenir cristallin que le malate actif. Le malate inactif entre aussi, et très-facilement, en fusion dans l'eau chaude (1).

---

(1) Le malate neutre de plomb actif, amorphe au moment de sa précipitation, ne met souvent que quelques heures à se transformer en cristaux aiguillés. J'ai toujours vu, au contraire, le malate inactif rester amorphe pendant plusieurs jours. Cette légère différence entre les deux sels se manifeste dans une autre circonstance que je crois utile de signaler. Si l'on fait bouillir dans l'eau les malates de plomb neutres actif et inactif, ils entrent aussitôt en fusion, mais une partie se dissout et se précipite par le refroidissement et le repos de la liqueur. Alors le malate actif se dépose après vingt-quatre heures en aiguilles brillantes, réunies en houppes. Au contraire, le malate inactif se dépose amorphe et recouvre uniformément les parois du vase. Mais, au bout de quelques jours, ce précipité amorphe disparaît et se trouve remplacé par des cristaux aiguillés également réunis

Ces deux sels se dissolvent dans l'acétate de plomb, qui, par une évaporation lente, les laisse déposer en cristaux aiguillés soyeux.

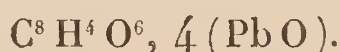
Mais il est une circonstance fort importante à noter lorsque l'on essaye de reconnaître les caractères que je viens de rappeler, la transformation du malate amorphe en malate cristallisé, et la fusion dans l'eau chaude. Je m'étonne même que cette circonstance ait jusqu'ici échappé à l'attention. Lorsque l'on verse de l'acétate de plomb dans un malate additionné d'ammoniaque, le précipité qui prend naissance est un malate anhydre qui renferme 4 molécules d'oxyde de plomb,



$$C^8 H^4 O^8, 4 (Pb O).$$

Or ce sel ne cristallise jamais avec le temps et ne fond pas dans l'eau bouillante. Il fond en diminuant beaucoup de volume si l'on ajoute de l'acide acétique.

Dans les mêmes conditions exactement, il se forme un malate de plomb inactif de même composition,



$$C^8 H^4 O^6, 4 (Pb O).$$

J'ai découvert ce sel en premier lieu, et c'est l'extrême ressemblance des propriétés chimiques des deux acides maliques qui m'a fait rechercher le sel correspondant actif. Ce malate inactif basique ne cristallise jamais avec le temps, et il ne fond dans l'eau bouillante qu'autant qu'elle est un peu acide. L'acide s'empare d'une partie de la base et régénère le malate neutre.

Ces deux malates basiques sont solubles dans l'acétate de plomb, comme les malates neutres. Lorsque la solution est un peu concentrée, l'ammoniaque la précipite en blanc.

---

en houppes, et d'une ressemblance parfaite avec les cristaux du malate actif.

Je crois que l'on peut employer avec succès ce caractère dans des cas où il s'agit de distinguer les malates actifs et inactifs, et que l'on dispose seulement de quantités fort minimes de ces produits.

Ils sont presque insolubles dans l'eau froide ou chaude. Cependant ils sont assez solubles pour bleuir le papier rouge quand on les place sur ce papier en fragments humides.

Je dois ajouter que le malate actif basique ne m'a pas offert une composition constante, ce qui peut dépendre de causes diverses. Deux échantillons provenant de préparations différentes m'ont donné, l'un 77,4, l'autre 74,5 d'oxyde de plomb. Le malate inactif m'a donné 79,09. La formule

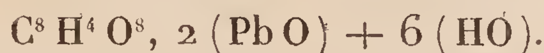


$$C^8 H^4 O^8, 4(PbO)$$

exige 79,43 pour 100 d'oxyde de plomb.

Je n'ai pas encore recherché la cause de ces résultats variables. Il faut dire cependant que l'acide malique actif retiré du malate basique sent fortement l'acide acétique lorsqu'on l'évapore; ce qui indique que de l'acétate de plomb est entraîné et que des lavages à l'eau ne l'enlèvent pas au malate basique.

Il est presque inutile de dire que j'ai trouvé au malate neutre inactif cristallisé la même composition qu'au malate neutre actif



$$C^8 H^4 O^8, 2(PbO) + 6(HO).$$

Lorsque le sel est amorphe, il peut perdre assez facilement toute son eau de cristallisation sous une cloche desséchée par l'acide sulfurique. La perte est plus longue, plus difficile, si le sel est cristallisé. Le malate de plomb cristallisé actif perd aussi de l'eau, mais très-lentement, dans un air sec. Même à 100 degrés, pour ces deux sels, la partie complète des 6 molécules d'eau est très-longue à s'effectuer. Il faut chauffer au bain d'huile à 150 degrés environ.

643 milligrammes de malate de plomb actif cristallisé ont perdu 91 milligrammes d'eau, ce qui correspond à 14,1 pour 100.

503 milligrammes de malate de plomb inactif cristallisé ont perdu 70 milligrammes d'eau, ce qui correspond à 13,9 pour 100. On avait, dans les deux cas, chauffé à

160 degrés. La formule


$$C^8H^4O, 2(PbO^8) + 6(HO)$$

exige 13,7.

Les malates neutres de plomb qui entrent facilement en fusion quand on les jette dans l'eau chaude ne fondent pas dans l'étuve, ni à 100 degrés, ni à une température plus élevée. Ils conservent même tous deux leur aspect cristallisé jusqu'à la température de 170 degrés; bien que la presque totalité de l'eau de cristallisation soit dissipée déjà depuis environ 100 degrés. Vers 170 degrés, ils deviennent d'un blanc mat et lanugineux.

Je dois traiter, en terminant cet examen des malates actifs et inactifs, une question qu'il est naturel de se poser, et qu'il me paraît facile de résoudre. Les acides aspartique et malique inactifs ne sont-ils pas des combinaisons d'acide droit et d'acide gauche, analogues à l'acide racémique? Cette opinion ne peut être soutenue. D'abord il y a beaucoup plus de différence entre l'acide racémique et l'acide tartrique qu'il n'y en a entre les acides maliques actif et inactif. Ainsi il est rare qu'un racémate possède la composition chimique du tartrate correspondant, et dans les seuls cas même où cette identité de composition est bien constatée, on voit le racémate se dédoubler, par la cristallisation, en tartrate droit et en tartrate gauche. Mais surtout ce qui éloigne cette manière de voir, c'est le mode de production des acides aspartique et malique inactifs. L'acide aspartique inactif dérive, en définitive, des acides maléique et fumarique. S'il a une constitution binaire, il faut admettre une constitution binaire analogue dans les acides qui lui donnent naissance, à moins que l'on ne suppose que les acides fumarique et maléique inactifs se transforment par la chaleur en des groupes binaires *symétriques*, ce qui est encore plus difficile à concevoir. Or, admettre une constitution binaire dans les acides fumarique et maléique, c'est vouloir que l'action de la chaleur transforme une molécule

d'acide malique actif en des groupes binaires de 2 molécules actives identiques, mais non superposables. Il est rationnel, au contraire, de penser qu'un arrangement moléculaire constitué dissymétriquement, soumis à l'action d'une température élevée, peut se changer en un autre arrangement moléculaire où la disposition spéciale qui produit la dissymétrie du premier arrangement a disparu (1).

Les résultats qui font l'objet de ce Mémoire éclairent d'un jour nouveau la constitution moléculaire des corps. Dans des recherches antérieures, j'ai montré que les substances douées d'une action sur la lumière polarisée devaient être assimilées à ces assemblages, si fréquents dans les règnes végétal et animal, dont la dissymétrie est telle, qu'on peut en imaginer d'autres identiques, quoique non superposables : par exemple, les membres droits et les membres gauches ; par exemple, ces plantes, dont la ligne d'insertion des feuilles est une spirale *dextrorsum* ou *sinistrorsum*. Dans un cas, on se le rappelle, j'ai découvert les *gauches* des substances *droites* déjà connues. Aujourd'hui nous voyons que les combinaisons actives sur la lumière polarisée peuvent être assez peu altérées dans leur groupement moléculaire constitutif, pour conserver, sans exception, toutes leurs propriétés chimiques, en perdant seulement dans leurs molécules constituantes cette dissymétrie spéciale qui produit le caractère droit ou gauche.

---

(1) Le bimalate d'ammoniaque, par soustraction de 5 molécules d'eau à 200 degrés, et l'acide aspartique par soustraction de 3 molécules, deviennent inactifs. On peut attribuer la perte de la propriété rotatoire à plusieurs causes : 1° à l'action de la chaleur; 2° à l'expulsion de l'eau, le groupe moléculaire étant dissymétrique avant la perte de l'eau, par la disposition des atomes de cette substance au sein du groupe; 3° on peut enfin supposer que la propriété rotatoire résidait dans l'arrangement relatif des molécules d'eau et des molécules du groupe déshydraté.

Il serait très-utile, pour avancer la solution de cette importante question, de soustraire les molécules d'eau des groupes actifs à une basse température, et de rechercher si la propriété rotatoire disparaît encore dans ces conditions.

Aucun composé dans la science ne peut être rapproché des substances qui viennent de nous occuper, si ce n'est l'essence de térébenthine active ordinaire et l'essence de térébenthine inactive retirée, par l'action de la chaleur et de la chaux vive, du camphre artificiel solide de térébenthine. Mais je ne doute pas que ce nouveau genre d'isomérie ne soit propre en général aux substances douées de la propriété rotatoire, et que des exemples du même ordre se multiplieront, aujourd'hui que l'attention est appelée sur cette nouvelle classe de produits chimiques.

(Extrait des *Annales de Chimie et de Phys.*, 3e série, t. XXXIV.)

PARIS. — IMPRIMERIE DE BACHELIER,
rue du Jardinet, 12.

Mémoire sur les Acides aspartique et malique ; par M.r L. Pasteur.

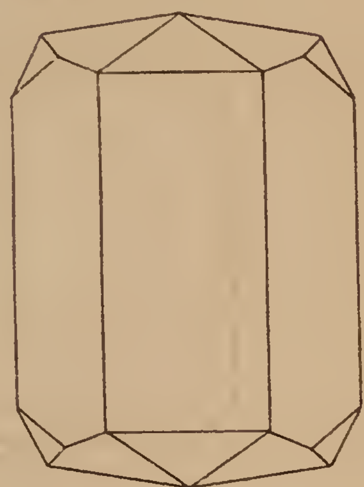

Fig. 1.


Fig. 2.

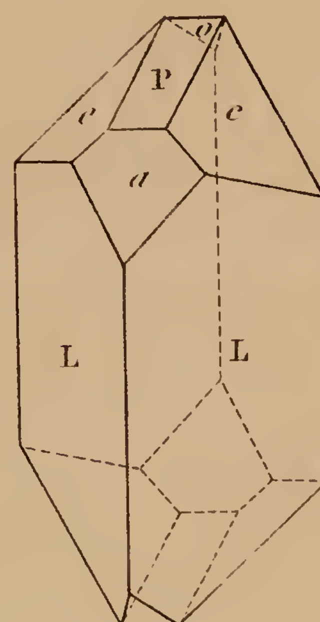


Fig. 3.

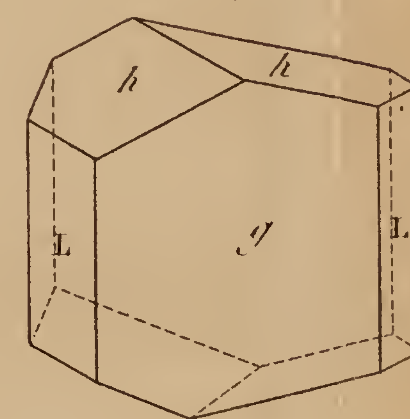


Fig. 4.

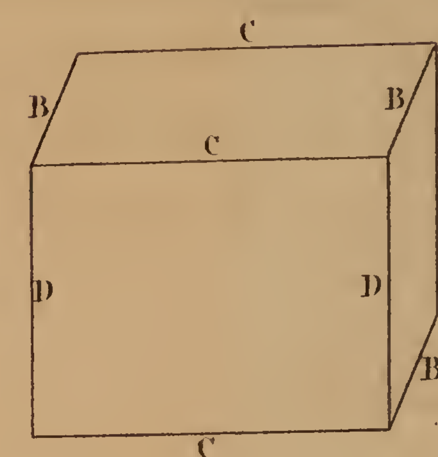


Fig. 5.

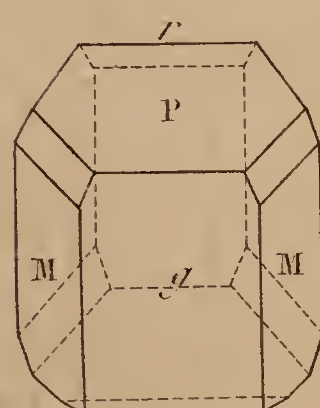


Fig. 6.

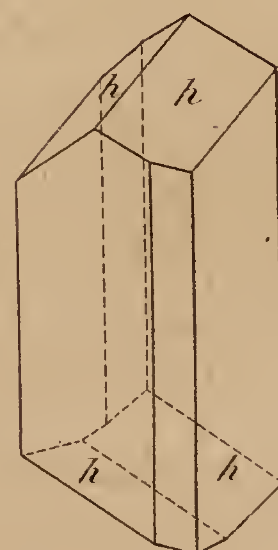


Fig. 7.

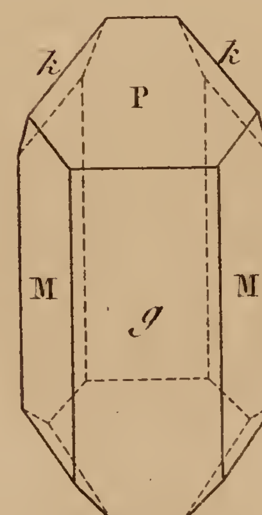


Fig. 8.

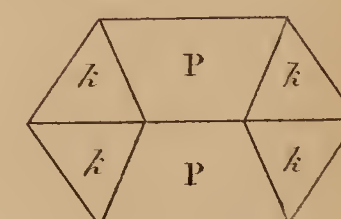


Fig. 8 bis.

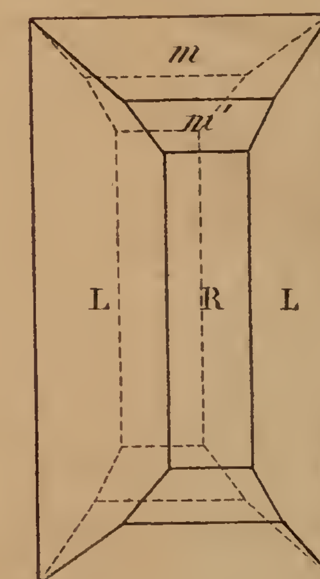


Fig. 9.

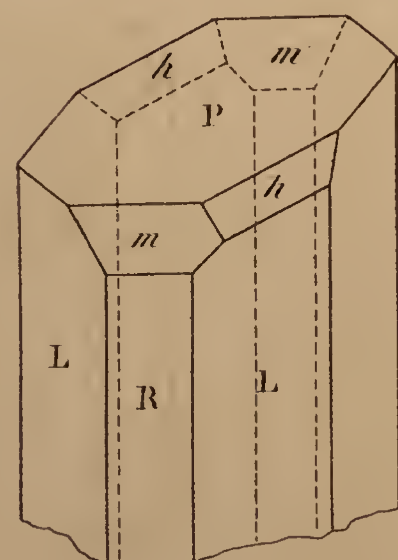


Fig. 10.

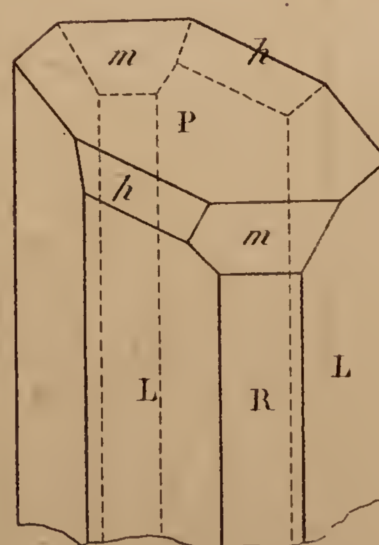


Fig. 11.

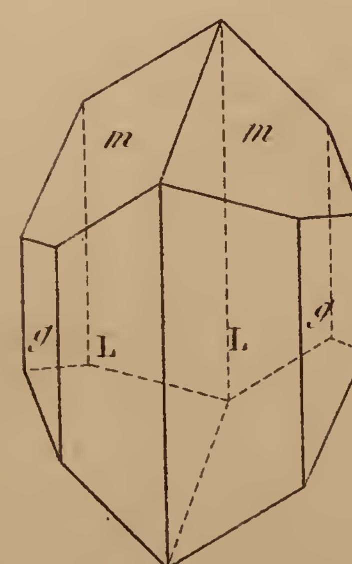


Fig. 12.

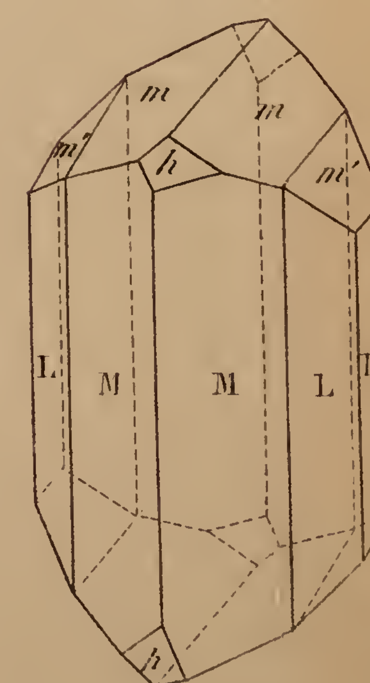


Fig. 13.

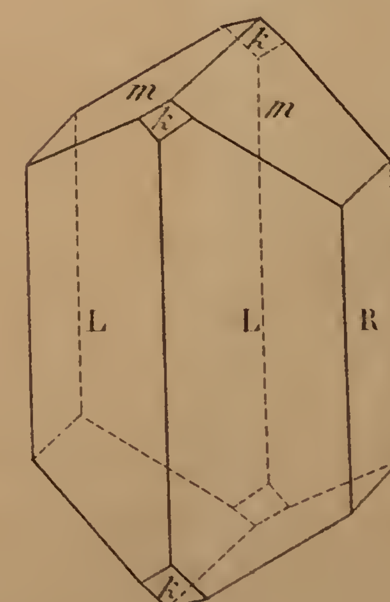


Fig. 14.

N. Rémond, impr. r. des Noyers, 63. Paris.

Envoi d'auteur